

PCT/DE 2004/00213

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 01 DEC 2004

WIPO PCT

DE 04/02137

Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen:

103 44 330.4

Anmeldetag:

24. September 2003

Anmelder/Inhaber:

Patent-Treuhand-Gesellschaft für elektrische Glüh-
lampen mbH, 81543 München/DE

Bezeichnung:

Hocheffizienter Leuchtstoff

IPC:

C 09 K 11/59

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 29. Oktober 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Letang
BEST AVAILABLE COPY



**Patent-Treuhand-Gesellschaft
für elektrische Glühlampen mbH., München**

Hocheffizienter Leuchtstoff

Technisches Gebiet

Diese Anmeldung steht in engem Zusammenhang mit folgenden Anmeldungen:

2003P14656, 2003P14654, und 2003P14655.

Die Erfindung geht aus von einem hocheffizienten Leuchtstoff aus der Klasse der Nitridosilikate gemäß dem Oberbegriff des Anspruchs 1. Es handelt sich dabei insbesondere um Leuchtstoffe aus der Klasse der Oxinitridosilikate des Sr.

Stand der Technik

Leuchtstoffe des Typs Oxinitridosilikat sind an sich unter der Kurzformel $MSiON$ bekannt; siehe beispielsweise „On new rare-earth doped M-Si-Al-O-N materials“, J. van Krevel, TU Eindhoven 2000, ISBN 90-386-2711-4, Kap. 6. Sie sind dort mit Tb dotiert. Emission wird erreicht bei Anregung durch 365 nm oder 254 nm.

10 Ein neuartiger Leuchtstoff ist aus der noch unveröffentlichten EP-PA 02 021 117.8 (Docket 2002P15736) bekannt. Er besteht aus Eu- oder Eu,Mn-koaktiviertem Oxinitridosilikat der Formel $MSi_2O_2N_2$ ($M = Ca, Sr, Ba$).

Das Grundgerüst des Wirtsgitters ist aus „Phase Relationships in the Sr-Si-O-N system“, W.H. Zhu et al., J. Mat. Sci. Lett. 13 (1994), S. 560 – 562, bekannt, wo es in Zusammenhang mit keramischen Werkstoffen diskutiert wird. Dabei wurde festgestellt, dass diese Struktur in zwei Modifikationen, einer Niedertemperaturphase X1, und einer Hochtemperaturphase X2, vorkommt. Die Niedertemperaturphase, im folgenden NT abgekürzt, wird vornehmlich bei etwa 1300 °C erzeugt, während die Hochtemperaturphase, im folgenden HT abgekürzt, zunehmend mit höheren Temperaturen bis etwa 1600 °C erzeugt wird. Allerdings sind beide Phasen grundsätzlich schwer zu trennen, da sie dieselbe Grundstruktur, aber unterschiedliche Gitter-

15
20

konstanten, besitzen. Die exakte Stöchiometrie beider Phasen kann von der Formel $\text{MSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ abweichen.

Darstellung der Erfindung

Es ist Aufgabe der vorliegenden Erfindung, einen Leuchtstoff gemäß dem Oberbegriff des Anspruchs 1 bereitzustellen, dessen Effizienz möglichst hoch ist. Eine weitere Aufgabe ist es, ein Verfahren zur Herstellung dieses effektiven Leuchtstoffs anzugeben.

Diese Aufgaben werden durch die kennzeichnenden Merkmale des Anspruchs 1 bzw. 15 gelöst. Besonders vorteilhafte Ausgestaltungen finden sich in den abhängigen Ansprüchen.

10 Bisher gibt es keinen grün emittierenden Leuchtstoff hoher Effizienz, der gleichzeitig unempfindlich gegen äußere Einflüsse ist und außerdem durch Blau- bzw. UV-LEDs gut anregbar ist.

Der aus EP-PA 02 021 117.8 bekannte Leuchtstoff $\text{MSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) ist im Falle der Sr-dominierten Ausführungsform mit $\text{M} = \text{Sr}_{(1-x-y)}\text{Ba}_y\text{Ca}_x$ mit $0 \leq x+y < 0,5$,
15 im folgenden Sr-Sion genannt, schwer beherrschbar. Obwohl einzelne Versuche hervorragende Ergebnisse liefern, fehlt bislang eine Richtschnur, um zuverlässige und reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten. Hinzu kommt eine gewisse Neigung, bei hoher Temperaturbelastung die Effizienz zu verringern und den Farbort zu variieren. Bevorzugt sind insbesondere: $y = 0$ mit $0 \leq x \leq 0,3$ und $x = 0$ mit $0 \leq y \leq 0,1$.

20 Überraschenderweise hat sich nun gezeigt, dass sich die beiden Phasen in ihrer Eignung als Leuchtstoff grundlegend unterscheiden. Während die NT-Phase als Eu-dotierter Leuchtstoff praktisch nicht zu gebrauchen ist, und nur schwach orange-rot emittiert, zeigt die HT-Phase eine hervorragende Eignung als Leuchtstoff, der grün emittiert. Im Normalfall liegt eine Mischung vor, die breitbandig beide Emissionen
25 erkennen lässt. Entscheidend ist daher, die HT-Phase möglichst rein, mit mindestens 50 % Anteil, bevorzugt mindestens 70 %, besonders bevorzugt mindestens 85% Anteil herzustellen.

Dafür ist ein Glühprozess erforderlich, der bei mindestens 1300 °C, aber nicht mehr als 1600 °C durchgeführt wird. Bevorzugt ist ein Temperaturbereich von etwa 1450 bis 1580 °C, da bei geringerer Temperatur zunehmend NT-Phase entsteht und bei höherer Temperatur der Leuchtstoff zunehmend schlechter verarbeitbar ist, und ab
5 etwa 1600 °C als hart gesinterte Keramik oder Schmelze vorliegt. Der optimale Temperaturbereich hängt von der genauen Zusammensetzung und den Eigenschaften der Ausgangsmaterialien ab.

Besonders wichtig für das Herstellen eines effizienten Leuchtstoffs des Typs Sr-Sion ist ein Ansatz der Ausgangsprodukte, der im wesentlichen stöchiometrisch ist unter
10 Verwendung der Grundkomponenten SiO_2 , SrCO_3 sowie Si_3N_4 . Sr steht hier stellvertretend für M. Die Abweichung sollte insbesondere 10 %, bevorzugt 5 %, des idealen stöchiometrischen Ansatzes nicht überschreiten, wobei dabei auch die etwaige Zugabe eines Schmelzmittels, wie es oft üblich ist, eingeschlossen ist. Besonders bevorzugt ist eine maximale Abweichung von 1 %. Hinzu kommt ein Euro-
15 pium-Beitrag für die Dotierung, der beispielsweise als Oxid Eu_2O_3 realisiert wird. Diese Erkenntnis steht im Gegensatz zu der bisherigen Vorgehensweise, die Grundkomponente SiO_2 deutlich unterstöchiometrisch zuzugeben. Besonders überraschend ist diese Erkenntnis auch deswegen, weil andere als Leuchtstoff empfohlene Sione wie Ba-Sion gemäß der Lehre von EP-PA 02 021 117.8 gerade im SiO_2 -
20 Überschuss hergestellt werden sollen.

Ein entsprechender Ansatz für das Sr-Sion $\text{MSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ verwendet daher 11 bis 13 Gew.-% SiO_2 , 27 bis 29 Gew.-% Si_3N_4 , Rest SrCO_3 . Ba- und Ca- Anteile an M werden entsprechend als Carbonat zugesetzt. Europium wird entsprechend der gewünschten Dotierung, beispielsweise als Oxid oder Fluorid, als Ersatz für SrCO_3
25 zugesetzt. Der Ansatz $\text{MSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ meint dabei auch etwaige Abweichungen von der exakten Stöchiometrie, soweit sie hinsichtlich der Ladungserhaltung ausgeglichen sind.

Als besonders günstig hat sich erwiesen, dass die Ausgangskomponenten des Wirtsgitters, insbesondere Si_3N_4 , möglichst hohe Reinheit besitzen. Besonders
30 bevorzugt ist daher Si_3N_4 , das aus der flüssigen Phase, ausgehend beispielsweise von Siliziumtetrachlorid, synthetisiert ist. Als kritisch hat sich insbesondere die Verunreinigung mit Wolfram, Kobalt, Aluminium und Calcium erwiesen. Hier sollte die Verunreinigung jeweils kleiner 100 ppm, insbesondere kleiner 50 ppm, sein. des

weiteren ist eine möglichst hohe Reaktivität vorteilhaft, sie lässt sich durch die reaktive Oberfläche (BET) quantifizieren. Diese sollte mindestens $6 \text{ m}^2/\text{g}$ betragen, vorteilhaft mindestens $8 \text{ m}^2/\text{g}$.

Bei Abweichung von der oben angegebenen Verfahrensführung in bezug auf Stöchiometrie und Temperatur entstehen als unerwünschte Fremdphasen in zunehmendem Maße Nitridosilikate MxSi_yN_z wie etwa $\text{M}_2\text{Si}_5\text{N}_8$, wenn die SiO_2 -Zugabe zu niedrig angesetzt wird, so dass ein Stickstoffüberschuss entsteht. Obwohl diese Verbindung an sich ein bemerkenswerter Leuchtstoff ist, ist sie in Zusammenhang mit der Synthese des Sr-Sions genauso wie andere Nitridosilikate äußerst störend, weil diese Fremdphasen die grüne Strahlung des Sr-Sions absorbieren und evtl. in die bekannte rote Strahlung der Nitridosilikate umwandeln. Umgekehrt entstehen bei zu hoher SiO_2 -Zugabe Sr-Silikate wie beispielsweise Sr_2SiO_4 , weil ein Sauerstoffüberschuss entsteht. Beide Fremdphasen absorbieren die nutzbare grüne Emission oder führen zumindest zu Gitterdefekten wie Leerstellen, die die Effizienz des Leuchtstoffs stark beeinträchtigen. Als Anhaltspunkt dient die Richtschnur, dass der Anteil der Fremdphasen unter 15 %, bevorzugt sogar unter 5 %, liegen soll. Dies korrespondiert im XRD-Spektrum des synthetisierten Leuchtstoffs mit der Forderung, dass beim XRD-Ablenkwinkel 2θ im Bereich 25 bis 32° die Intensität aller Fremdphasenpeaks kleiner als $1/3$, bevorzugt kleiner als $1/4$, besonders bevorzugt kleiner als $1/5$, der Intensität des die HT-Modifikation kennzeichnenden Hauptpeaks bei etwa $31,8^\circ$ sein soll. Dies gilt vor allem für die Fremdphasen vom Typ $\text{Sr}_x\text{Si}_y\text{N}_z$, insbesondere $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$.

Im Falle einer optimierten Verfahrensführung lässt sich zuverlässig eine Quanteneffizienz von 80 bis deutlich über 90 % erzielen. Dagegen wird bei unspezifischer Verfahrensführung die Effizienz typisch im Bereich von höchstens 50 bis 60 % Quanteneffizienz liegen.

Erfindungsgemäß lässt sich somit ein Leuchtstoff herstellen, der ein Oxinitridosilikat der Formel $\text{MSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) darstellt, das mit zweiwertigem Eu aktiviert ist, unter evtl. weiterer Zugabe von Mn als Koaktivator, wobei der Leuchtstoff überwiegend oder allein, also mit mehr als 50 % des Leuchtstoffs, aus der HT-Phase besteht. Diese HT-Modifikation zeichnet sich dadurch aus, dass er breitbandig anregbar aus, nämlich in einem weiten Bereich von 250 bis 480 nm, dass er eine extrem hohe Stabilität gegen äußere Einflüsse besitzt, also bei 150°C an Luft keine

messbare Degradation zeigt, dass er eine extrem gute Farbortstabilität unter wechselnden Bedingungen zeigt. Weitere Pluspunkte sind seine geringe Absorption im Roten, was besonders bei Leuchtstoffmischungen vorteilhaft ist. Dieser Leuchtstoff wird im folgenden oft Sr-Sion:Eu genannt. Ein Überwiegen der HT-Modifikation ist
5 u.a. daran erkennbar, dass der kennzeichnende Peak der NT-Modifikation im XRD-Spektrum bei etwa $28,2^\circ$ eine Intensität von weniger als 1:1, bevorzugt weniger als 1:2, im Vergleich zum Peak mit höchster Intensität aus der Dreiergruppe der Reflexe der HT-Modifikation, die im XRD-Spektrum bei 25 bis 27° liegen, aufweist. Die hier aufgeführten XRD-Spektren beziehen sich jeweils auf eine Anregung durch die be-
10 kannte Cu-K α Linie.

Bei gleicher Aktivatorkonzentration zeigt dieser Leuchtstoff ein anderes Emissionsverhalten als die NT-Variante gleicher Stöchiometrie. Die Halbwertsbreite der HT-Variante ist im Falle der optimierten HT-Variante wesentlich geringer als bei der Fremdphasen- und defekthaltigen bzw. hochfremdphasenhaltigen Mischung und
15 liegt im Bereich 70 bis 80 nm, während die Fremdphasen bzw. defekthaltige Probe bei etwa 110 bis 120 nm liegt. Die dominante Wellenlänge ist bei der HT-Modifikation generell kürzer, typisch 10 bis 20 nm, als bei der deutlich Fremdphasenhaltigen-Variante. Hinzu kommt, dass die Effizienz hochreiner HT Modifikation typisch um mindestens 20 % höher, teilweise deutlich noch höher, als bei der NT-
20 dominierten oder hoch fremdphasenhaltigen Mischung liegt.

Ein kennzeichnendes Merkmal eines ausreichend geringen Anteils der NT-Modifikation und Fremdphasen ist eine Halbwertsbreite (FWHM) der Emission von weniger als 90 nm. Denn je geringer der Anteil an Fremdphasen, desto geringer ist der Anteil der spezifischen –orange-roten Emission der Fremdphasenreichen-
25 Modifikation. Insbesondere der Nitridosilikat-Fremdphasen Sr-Si-N-Eu insbesondere Sr₂Si₅N₈:Eu.

Hilfreich sind neben der verringerten Halbwertsbreite die oben angegebenen typischen Reflexe im XRD-Spektrum, die die andere Kristallstruktur verdeutlichen.

Der vorherrschende Peak im XRD-Spektrum der HT-Modifikation ist der Peak bei
30 etwa $31,7^\circ$. weitere prominente Peaks sind die drei Peaks etwa gleicher Intensität zwischen 25 und 27° ($25,3$ und $26,0$ und $26,3^\circ$), wobei der Peak mit kleinster Ablenkung der intensivste ist. ein weiterer intensiver Peak ist $12,6^\circ$.

Dieser Leuchtstoff ist vor allem grün emittierend mit einer Dominanzwellenlänge im Bereich 555 bis 565 nm.

Auch eine geringfügige Beimengung von AlO statt SiN ist möglich (bis maximal 30 % des SiN-Anteils).

- 5 Beide Phasen des Sr-Sion:Eu können analog zu den zwei strukturell unterschiedlichen Wirtsgittermodifikationen kristallisieren und jeweils über die Ansatzstöchiometrie $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2\text{:Eu}$ hergestellt werden. Geringe Abweichungen von dieser Stöchiometrie sind möglich. Die mit Eu dotierten Wirtsgitter lumineszieren überraschenderweise beide bei Anregung im Blauen oder UV, allerdings jenach Wirtsgittermodifikation mit anderer Emissionsfarbe. Die NT-Modifikation zeigt eine orange-
- 10 farbene Emission, die HT-Modifikation eine grüne Emission bei etwa $\lambda_{\text{dom}} = 560$ nm mit prinzipiell deutlich höherer Effizienz. Je nach Dotiergehalt und Dotiermaterial (Eu oder Eu, Mn) sowie den relativen Anteilen der HT- und NT-Modifikation lässt sich eine gewünschte Eigenschaft des Leuchtstoffs genau einstellen.
- 15 Ein Vorzug der HT-Phase ist die über einen sehr weiten Spektralbereich gleichmäßig gute Anregbarkeit bei nur wenig variierender Quanteneffizienz.

- Außerdem hängt die Lumineszenz der HT-Modifikation in einem weiten Temperaturbereich nur schwach von der Temperatur ab. Damit ist erstmals ein grün emittierender Leuchtstoff für LED-Anwendungen gefunden, der ohne besondere Maßnahmen zur Stabilisierung auskommt. Dies zeichnet ihn besonders gegen den bisher als aussichtsreichsten Kandidaten für diese Aufgabe, nämlich Thiogallat-
- 20 Leuchtstoffen oder Chlorosilikaten, aus.

- Insbesondere kann dieser Leuchtstoff von einer ganzen Reihe von Lichtquellen effizient angeregt werden, darunter LED (beispielsweise vom Typ InGaN), die UV oder
- 25 blau als Primärstrahlung emittieren. Des weiteren alle Arten von Lampen, insbesondere Hg-Niederdruck- und Hochdrucklampen, sowie UV- und VUV-Strahler zwischen etwa 150 und 400 nm, beispielsweise Excimerstrahler. Bei 160 nm ist die Quanteneffizienz immer noch etwa 50%.

- Dieser Leuchtstoff eignet sich auch besonders gut für die Anwendungen bei vollfarb-
- 30 tauglichen Lumineszenzkonversions-LEDs sowie Lumineszenzkonversions-LEDs mit beliebig einstellbaren Farben auf Basis einer UV-Blau primär emittierenden LED.

Die Mischverbindungen mit $M = (\text{Sr}, \text{Ba})$, bev Ba-Anteil bis 10 %, stellen ebenfalls effiziente Leuchtstoffe mit einem weiten Bereich der Emissionsmaxima dar. Diese liegen meist kurzwelliger als reines Sr-Sion, bevorzugt zwischen 520 und 565 nm. Der erreichbare Farbraum lässt sich außerdem durch geringe Beigaben (bevorzugt bis 30 mol-%) an Ca und/oder Zink erweitern; dadurch werden die Emissionsmaxima eher in den langwelligeren Bereich, verglichen mit reinem Sr-Sion, verschoben, sowie durch partiellen Ersatz (bis 25 mol-%) von Si durch Ge und/oder Sn.

Eine weitere Ausführungsform ist die Teilsubstitution von M, insbesondere Sr, durch drei- oder einwertige Ionen wie La^{3+} oder Li^+ . Bevorzugt ist ein Anteil dieser Ionen von maximal 20 mol-% des M.

Bevorzugt lässt sich der erfindungsgemäße Leuchtstoff für Lumineszenzkonversions-LED zur Erzeugung von weißem Licht einsetzen, sei es mit blauer Primärstrahlung wobei Sr-Sion als Grünkomponente zusammen mit SrS:Eu^{2+} als Rotkomponente eingesetzt werden kann. Aber auch mit UV-Primärstrahlung, wobei mittels blau und rot und erfindungsgemäß grün emittierender Leuchtstoffe weißes Licht erzeugt wird. Kandidaten für die blaue Komponente sind hier an sich bekannt, beispielsweise eignen sich $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ (bekannt als BAM) oder $\text{Ba}_5\text{SiO}_4(\text{Cl}, \text{Br})_6:\text{Eu}^{2+}$ oder $\text{CaLa}_2\text{S}_4:\text{Ce}^{3+}$ oder auch $(\text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ca})_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$ (bekannt als SCAP). Als grüne Komponente eignet sich der erfindungsgemäße Leuchtstoff. Zur roten Emission lässt sich ein Rotleuchtstoff einsetzen, gut geeignet sind $(\text{Y}, \text{La}, \text{Gd}, \text{Lu})_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$, oder auch $(\text{Ca}, \text{Sr})_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$.

Figuren

Im folgenden soll die Erfindung anhand zweier Ausführungsbeispiele näher erläutert werden. Es zeigen:

- Figur 1 ein Emissionsspektrum eines ersten Oxinitridosilikats;
- Figur 2 das Reflektionsspektrum dieses oxinitridosilikats;
- Figur 3 ein Spektrum der Anregbarkeit von Sr-Sion als Funktion der Anregungswellenlänge;
- Figur 4 das Temperaturverhalten von SrSion;
- Figur 5 XRD-Spektren verschiedener Leuchtstoffe vom Typ Sr-Sion;
- Figur 6 u. 11 ein Halbleiterbauelement, das als Lichtquelle für weißes Licht dient;

Figur 7 ein Emissionsspektrum zweier Leuchtstoffe mit und ohne Fremdphasen.

Figur 8-10 ein Emissionsspektrum weiterer Oxinitridosilikate

Beschreibung der Zeichnungen

Ein konkretes Beispiel für den erfindungsgemäßen Leuchtstoff ist in Figur 1 gezeigt.

- 5 Es handelt sich um die Emission des Leuchtstoffs $\text{SrSi}_2\text{N}_2\text{O}_2:(5\% \text{Eu}^{2+})$ in HT-Modifikation, bei dem der Eu-Anteil 5 mol-% der von Sr besetzten Gitterplätze ausmacht. Das Emissionsmaximum liegt bei 540 nm, die mittlere Wellenlänge (dominante Wellenlänge) bei 560 nm. Der Farbort ist $x=0,357$; $y=0,605$. Die Anregung erfolgte bei 460 nm, die FWHM ist 76 nm.

- 10 Die Herstellung erfolgt in der Weise, dass zunächst die Ausgangsstoffe SrCO_3 , Si_3N_4 und SiO_2 in exakter Stöchiometrie miteinander gemischt werden und die Mischung anschließend im Ofen bei 1500 °C unter N_2 und H_2 reduzierend über 8 Std. geglüht wird. Dabei wird ein stöchiometrischer Ansatz genommen, mit 12,05 Gew.-% SiO_2 , 28,10 Gew.-% Si_3N_4 sowie 56,27 Gew.-% SrCO_3 zuzüglich 3,53 Gew.-% Eu_2O_3 . Damit ersetzen 5 mol-% Eu als Aktivator das Kation Sr.
- 15

Figur 2 zeigt das diffuse Reflexionsspektrum dieses Leuchtstoffs. Es zeigt ein ausgeprägtes Minimum im Bereich unter 440 nm und eine ausreichende Absorption bis 470 nm, das somit die gute Anregbarkeit in diesem Bereich demonstriert.

- Figur 8 zeigt Beispiel für einen hocheffizienten grün emittierenden Leuchtstoff. Es handelt sich um die Emission des Leuchtstoffs $\text{SrSi}_2\text{N}_2\text{O}_2:(10\% \text{Eu}^{2+})$ in HT-Modifikation, bei dem der Eu-Anteil 10 mol-% der von Sr besetzten Gitterplätze ausmacht. Das Emissionsmaximum liegt bei 545 nm, die mittlere dominante Wellenlänge bei 564 nm (λ_{dom}). Der Farbort ist $x=0,393$; $y=0,577$. Die Anregung erfolgte bei 460 nm. die FWHM ist 84 nm.
- 20

- 25 Fig. 3 zeigt ein Spektrum der Anregbarkeit von Sr-Sion mit 10 % Eu als Funktion der Wellenlänge. Die Anregbarkeit ist proportional dem Produkt aus Absorbierter Energie und Quanteneffizienz. Es zeigt sich, dass das erfindungsgemäße Sr-Sion über einen sehr weiten Wellenlängenbereich von 250 bis 470 nm eine Anregbarkeit von über 50 % hat.

Fig. 4 zeigt das Temperaturverhalten dieses Leuchtstoffs. Die Temperaturlöschung ist erstaunlich gering und beträgt maximal 12 % bei sehr hoher Temperaturbelastung von 125 °C verglichen mit Raumtemperatur.

Die unterschiedliche Struktur verschieden hergestellter Leuchtstoffe ist in Figur 5 erläutert. Dort sind XRD-Spektren, also Röntgendiffraktogramme, von vier Leuchtstoffen des Typs Sr-Sion vorgestellt. Figur 5a zeigt ein XRD-Spektrum einer stark überwiegenden NT-Modifikation. Charakteristisch ist der starke Peak bei etwa 28,2°. Diese Probe erzielt eine Quanteneffizienz von etwa 10 % der HT-Modifikation, die Herstellung erfolgte mit wenig reaktivem Ausgangsmaterial bei etwa 1300°C Glühung. Figur 5b zeigt ein XRD-Spektrum für eine Mischung mit mehr als 50 % HT-Anteil gegenüber dem NT -Anteil. Hier treten die XRD-Reflexe der HT-Modifikation bei etwa 31,7° und der Tripel-Reflex im Bereich bei 25 bis 27° zunehmend in den Vordergrund gegenüber dem prominenten NT-Reflex bei 28,2°. Die Quanteneffizienz im Vergleich zur HT-Modifikation beträgt etwa 70 %. Die Herstellung erfolgte bei etwa 1400 °C. In Figur 5c ist eine Probe gezeigt, bei der die Fremdphasen nicht sorgfältig ausgeschlossen wurden. Deutlich erkennbar ist vor allem der dem Nitridosilikat zuzuordnende Peak bei etwa 31,2°, der etwa 50 % der maximalen Peakhöhe des Charakteristischen Peaks der HT-Phase bei 31,7° ausmacht. Obwohl hier die NT-Modifikation stark unterdrückt ist, erreicht diese Probe nicht mehr als 40 % der Quanteneffizienz von reiner HT-Modifikation. Schließlich zeigt Figur 5d ein XRD-Spektrum für annähernd reines HT, deren Quanteneffizienz als Norm (100 %) für die anderen Proben diente. Fremdphasen und NT-Modifikation sind hier stark unterdrückt, was einer exakten stöchiometrischen Herstellung mit Glühung bei etwa 1500 °C und hoher Reinheit und Reaktivität der Ausgangsmaterialien geschuldet ist.

Der Aufbau einer Lichtquelle für weißes Licht auf RGB-Basis ist in Figur 6 explizit gezeigt. Die Lichtquelle ist ein Halbleiterbauelement mit einem Chip 1 des Typs In-GaN mit einer Peakemissionswellenlänge im UV von beispielsweise 405 nm, das in ein lichtundurchlässiges Grundgehäuse 8 im Bereich einer Ausnehmung 9 eingebettet ist. Der Chip 1 ist über einen Bonddraht 14 mit einem ersten Anschluss 3 und direkt mit einem zweiten elektrischen Anschluss 2 verbunden. Die Ausnehmung 9 ist mit einer Vergussmasse 5 gefüllt, die als Hauptbestandteile ein Epoxidgießharz (80 bis 90 Gew.-%) und Leuchtstoffpigmente 6 (weniger als 20 Gew.-%) enthält. Ein erster Leuchtstoff ist das als erstes Ausführungsbeispiel vorgestellte grün emittierende

rende Oxinitridosilikat, das zweite ist ein blau emittierender Leuchtstoff, hier insbesondere BAM sowie das rot emittierende Nitridosilikat $(\text{Ca,Sr})_2\text{Si}_5\text{N}_8\text{:Eu}$ unter Einschluss der reinen Sr und Ca-Variante sowie Mischungen aus Sr und Ca. Die Ausnehmung hat eine Wand 17, die als Reflektor für die Primär- und Sekundärstrahlung vom Chip 1 bzw. den Pigmenten 6 dient.

Fig. 9 zeigt ein Beispiel der Emission für ein Misch-Sion $\text{MSi}_2\text{O}_2\text{N}_2\text{:Eu}10\%$ bei dem $M = (10\% \text{ Ca und Rest Sr})$. Anregung 460 nm; Farbort x/y 0,397/0,576 ; dom. Wellenlänge 564 nm FWHM = 84 nm; Quanteneffizienz ca. 70 %.

Fig. 10 zeigt ein Beispiel der Emission für ein Misch-Sion $\text{MSi}_2\text{O}_2\text{N}_2\text{:Eu}10\%$ bei dem $M = (10\% \text{ Ba und Rest Sr})$. Anregung 460 nm; Farbort x/y 0,411/0,566 ; dom. Wellenlänge 566 nm FWHM = 86 nm; Quanteneffizienz ca. 67 %.

In einem weiteren Ausführungsbeispiel Fig. 11 wird wieder als das Leuchtstoffpigment eine Mischung aus derartigen drei Leuchtstoffen für RGB-Mischung verwendet. Jedoch sind diese auf den Wänden 9 eines äußeren Gehäuses angebracht, das mehrere LEDs vom Typ Lumineszenzkonversions-LED enthält.

Ansprüche

1. Hocheffizienter Leuchtstoff aus der Klasse der Oxinitridosilikate mit einem Kation M und der grundsätzlichen Formel $M_{(1-c)}Si_2O_2N_2:D_c$, wobei M als Bestandteil Sr umfasst und wobei D mit zweiwertigem Europium dotiert ist, dadurch gekennzeichnet, dass M = Sr oder $M = Sr_{(1-x-y)}Ba_yCa_x$ mit $x+y < 0,5$) verwendet wird, wobei das Oxinitridosilikat vollständig oder überwiegend aus der Hochtemperaturstabilen Modifikation HT besteht.
5
2. Leuchtstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil des Eu zwischen 0,1 und 20 mol-% von M ausmacht.
3. Leuchtstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass ein Teil von M, insbesondere bis zu 30 mol-%, durch Ba u/o Ca u/o Zn ersetzt ist.
10
4. Leuchtstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass ein Teil von M, insbesondere bis zu 30 mol-%, durch Li u/o La ersetzt ist.
5. Leuchtstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass ein Teil von SiN, insbesondere bis zu 30 mol-%, durch AlO ersetzt ist.
6. Leuchtstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass ein Teil von Eu, insbesondere bis zu 30 mol-%, durch Mn ersetzt ist.
15
7. Leuchtstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil der Verunreinigungen W, Co, Al, und Ca unter 100 ppm, bevorzugt unter 50 ppm, liegt.
8. Leuchtstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Oxinitridosilikat zu mehr als 70, insbesondere zu mehr als 85% aus der HT-Modifikation besteht.
20
9. Leuchtstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil der Fremdphasen weniger als 15 % beträgt.
10. Leuchtstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Halbwertsbreite (FWHM) der Emission weniger als 90 nm beträgt.
11. Leuchtstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in dessen XRD-Spektrum der Anteil von Fremdphasen entsprechen der Regel minimiert ist, dass
25

beim XRD-Ablenkwinkel 2Θ im Bereich 25 bis 32° die Intensität aller Fremdphasenpeaks kleiner als $\frac{1}{3}$, bevorzugt kleiner als $\frac{1}{4}$, besonders bevorzugt kleiner als $\frac{1}{5}$, der Intensität des die HT-Modifikation kennzeichnenden Hauptpeaks bei etwa 31,8° ist.

- 5 12. Leuchtstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in dessen XRD-Spektrum der Anteil der NT-Phase entsprechen der Regel minimiert ist, dass der kennzeichnende Peak der NT-Modifikation im XRD-Spektrum bei etwa 28,2 ° eine Intensität von weniger als 1:1, bevorzugt weniger als 1:2, im Vergleich zum Peak mit höchster Intensität aus der Dreiergruppe der Reflexe der HT-Modifikation, die im XRD-Spektrum bei 25 bis 27° liegen, aufweist.
13. Lichtquelle mit einer primären Strahlungsquelle, die Strahlung im kurzwelligen Bereich des optischen Spektralbereichs im Wellenlängenbereich 50 bis 470 nm emittiert, wobei diese Strahlung mittels mindestens einem ersten Leuchtstoff nach einem der vorhergehenden Ansprüche ganz oder teilweise in sekundäre längerwellige Strahlung, insbesondere im sichtbaren Spektralbereich, konvertiert wird.
- 15 14. Lichtquelle nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass als primäre Strahlungsquelle eine Leuchtdiode auf Basis von InGaN verwendet wird.
15. Lichtquelle nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass ein Teil der primären Strahlung weiterhin mittels eines zweiten Leuchtstoffs in längerwellige Strahlung konvertiert wird, wobei der erste und zweite Leuchtstoff insbesondere geeignet gewählt und gemischt sind um weißes Licht zu erzeugen.
- 20 16. Lichtquelle nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass ein Teil der primären Strahlung weiterhin mittels eines dritten Leuchtstoffs in längerwellige Strahlung konvertiert wird, wobei dieser dritte Leuchtstoff im roten Spektralbereich emittiert.
- 25 17. Verfahren zur Herstellung eines hocheffizienten Leuchtstoffs, gekennzeichnet durch folgende Verfahrensschritte:
- a) Bereitstellen der Ausgangsprodukte SiO_2 , Si_3N_4 , Rest MCO_3 sowie des Eu-Vorläufers in im wesentlichen stöchiometrischen Verhältnis und Mischen der Produkte;
- 30 b) Glühen der Mischung bei etwa 1300 bis 1600 °C, bevorzugt 1450 bis 1580 °C.

18. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass die Ausgangsprodukte eine hohe Reinheit in bezug auf W, Co, Al und Ca von weniger als 100 ppm aufweisen.
19. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass die Ausgangsprodukte eine hohe Reaktivität von mindestens 6 m²/g BET-Oberfläche aufweisen.
20. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass der stöchiometrische Ansatz aller Komponenten auf mindestens 10 % genau eingehalten wird.

Zusammenfassung

Hocheffizienter Leuchtstoff

Leuchtstoff aus der Klasse der Oxinitridosilikate, mit einem Kation M, das mit zweiwertigem Europium dotiert ist, und mit der grundsätzlichen Formel $M_{(1-c)}Si_2O_2N_2:D_c$, wobei $M = Sr$, oder $M = Sr_{(1-x-y)}Ba_yCa_x$ mit $x+y < 0,5$ verwendet wird, wobei das Oxinitridosilikat vollständig oder überwiegend aus der höchtemperaturstabilen Modifikation HT besteht.

Fig. 1

Emission

Fig. 1

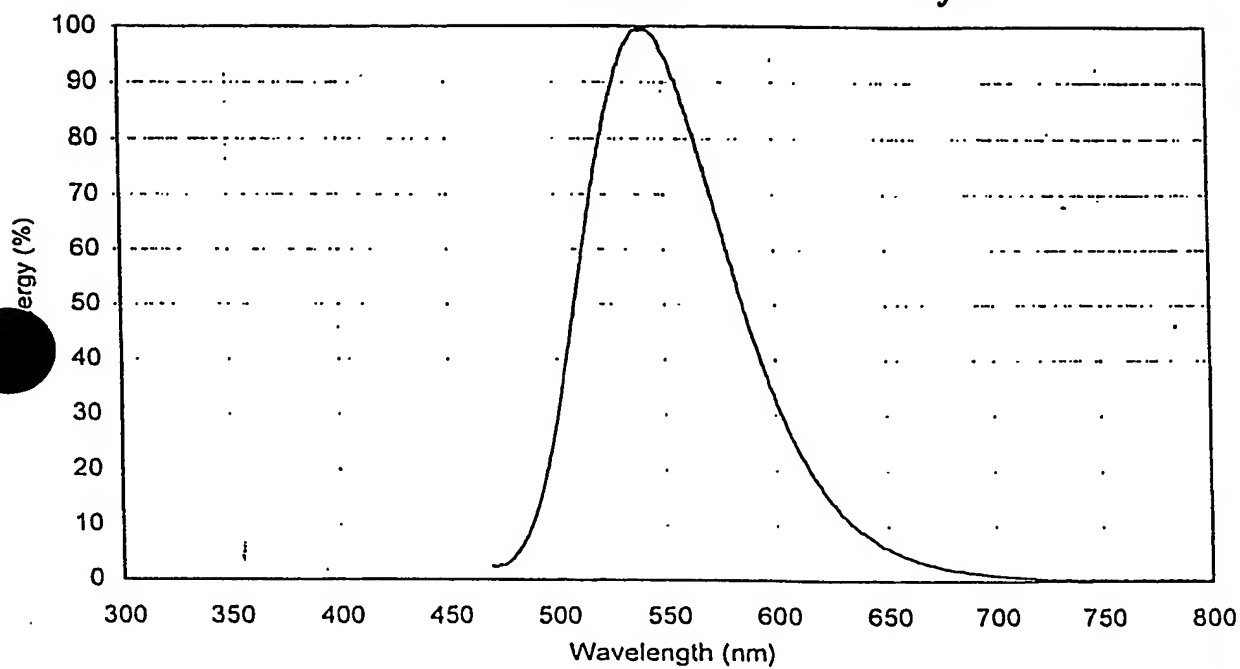
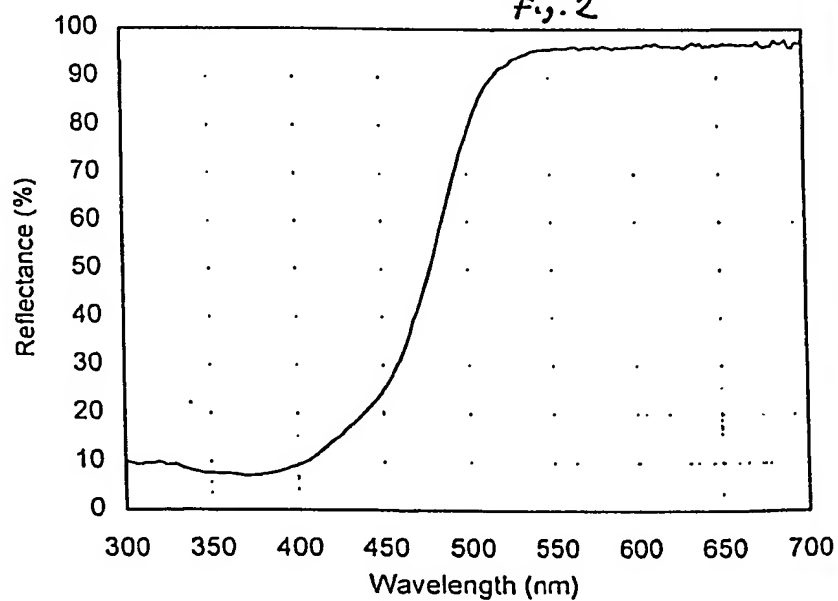


Fig. 2



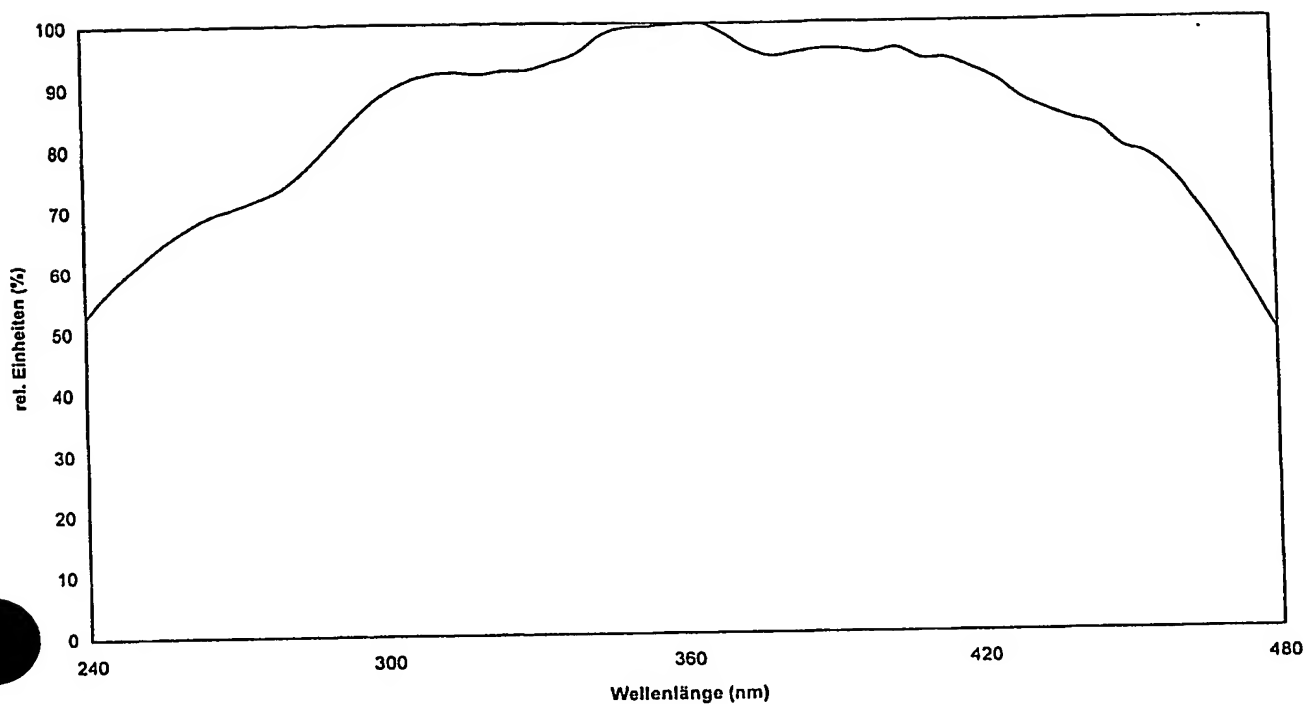


Fig. 3

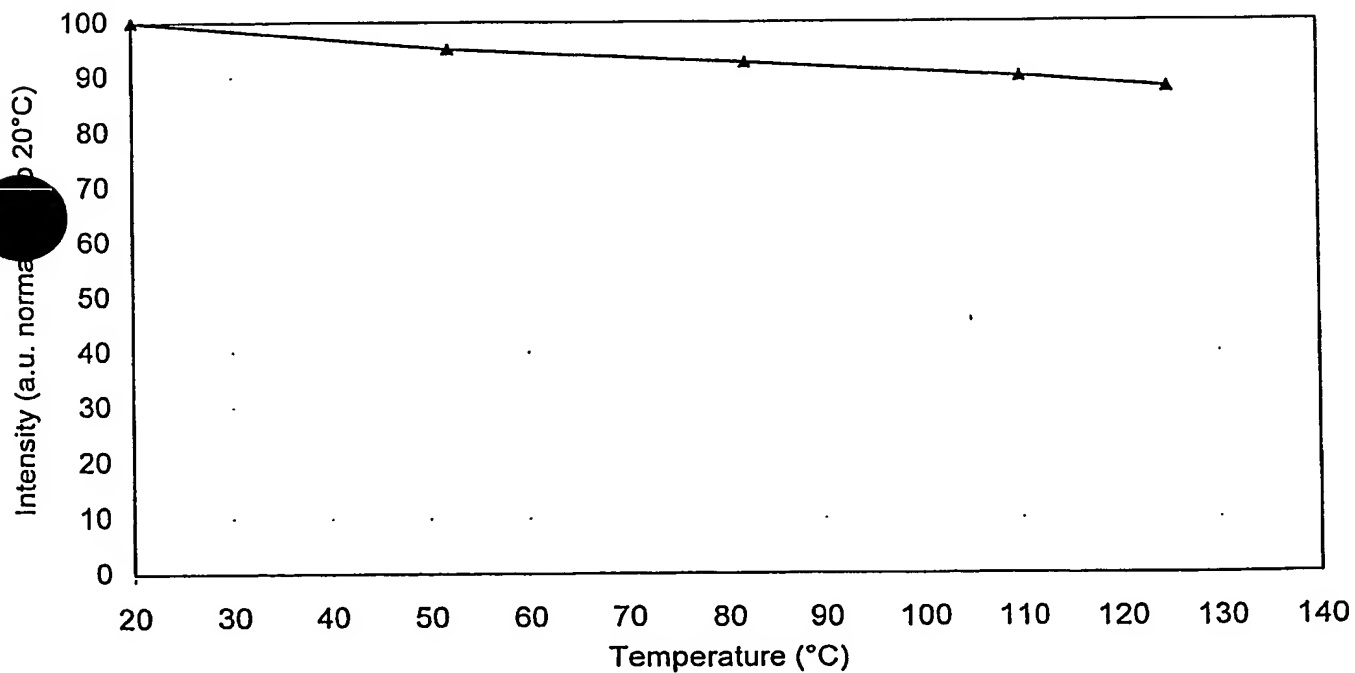


Fig. 4

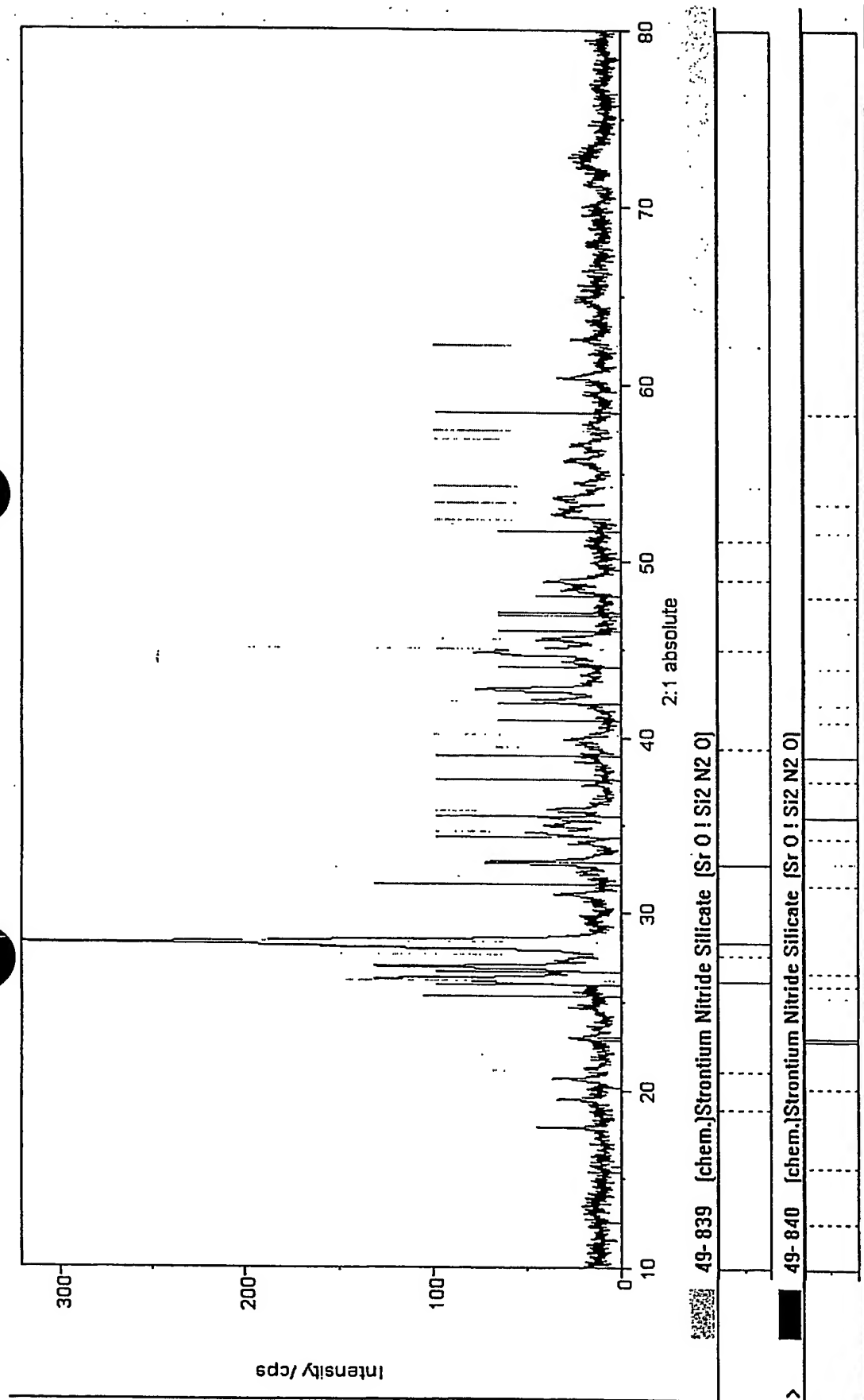


Fig. 5a

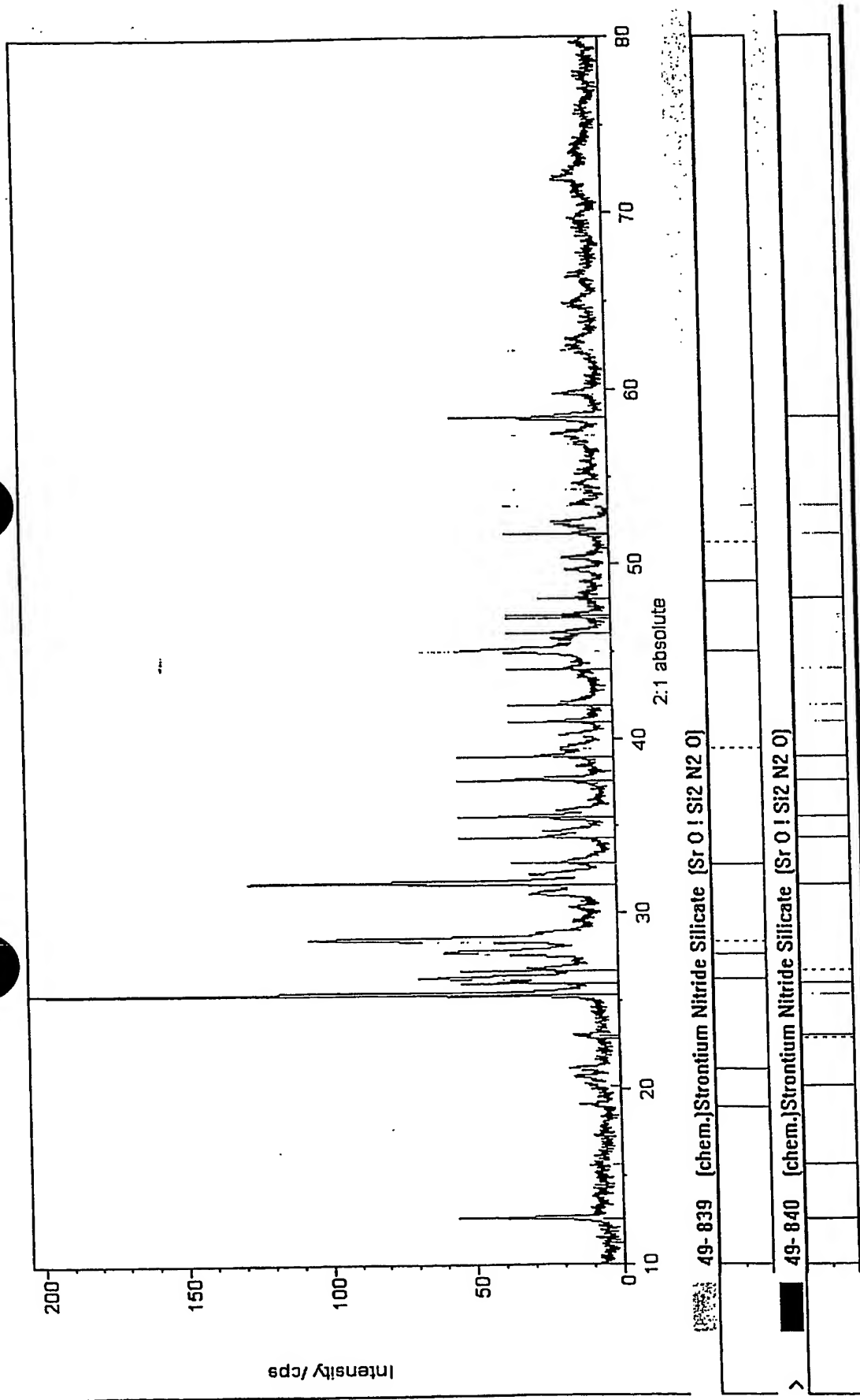


Fig. 5b

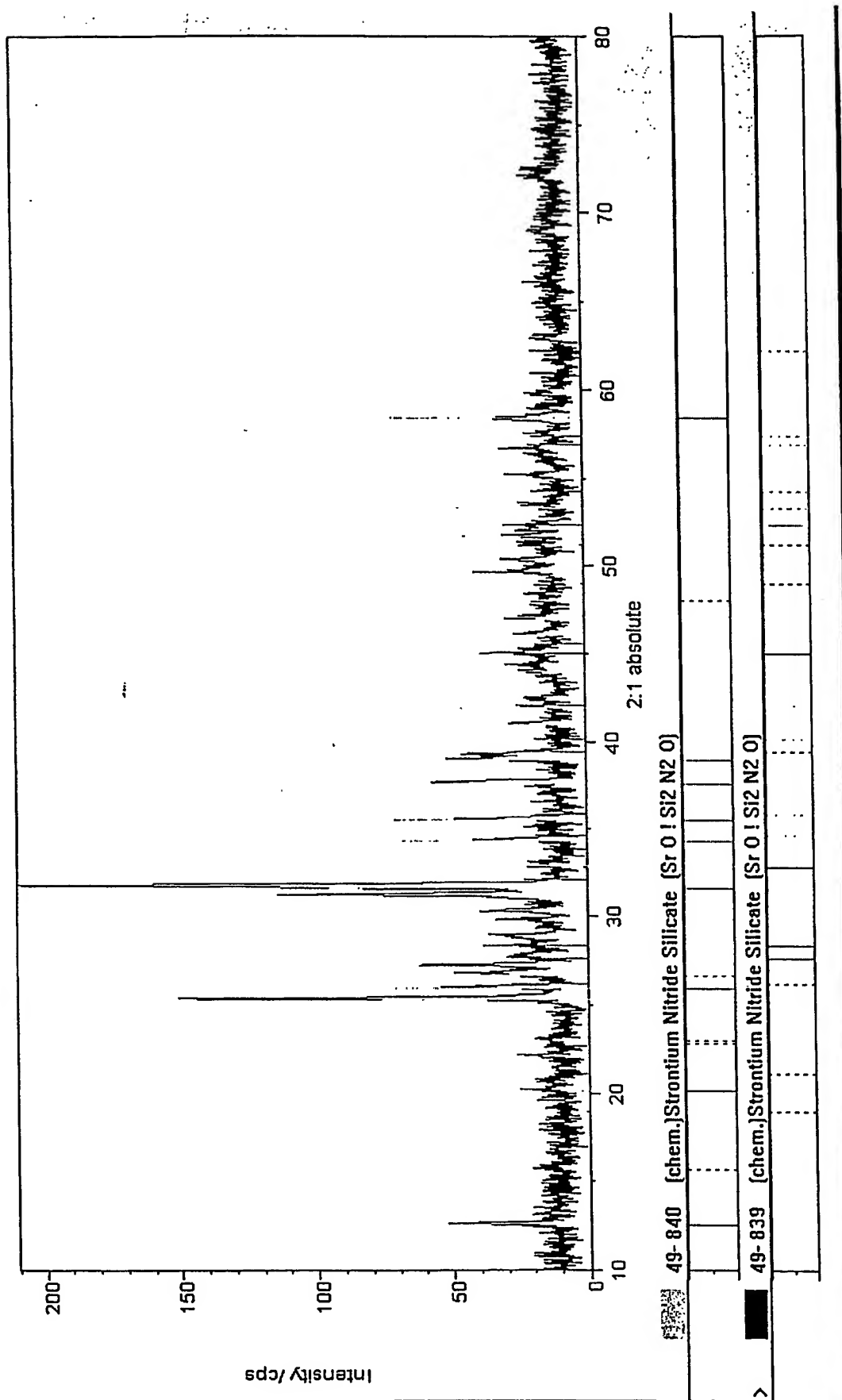


Fig. 9c

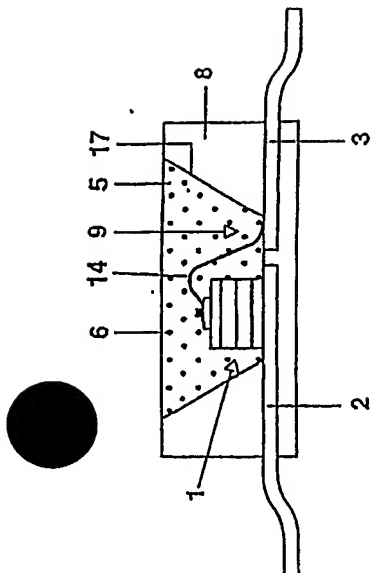


FIG. 1

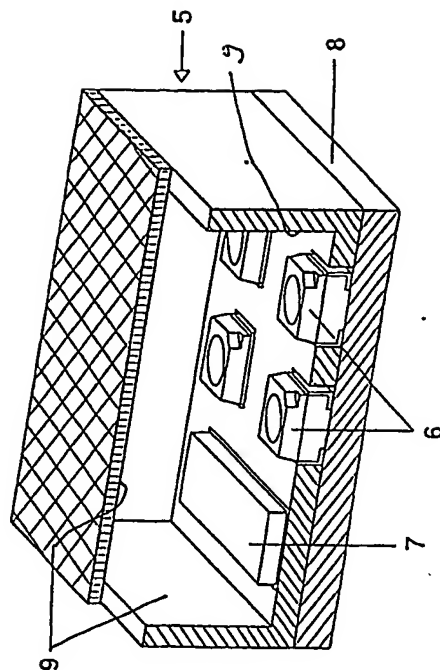
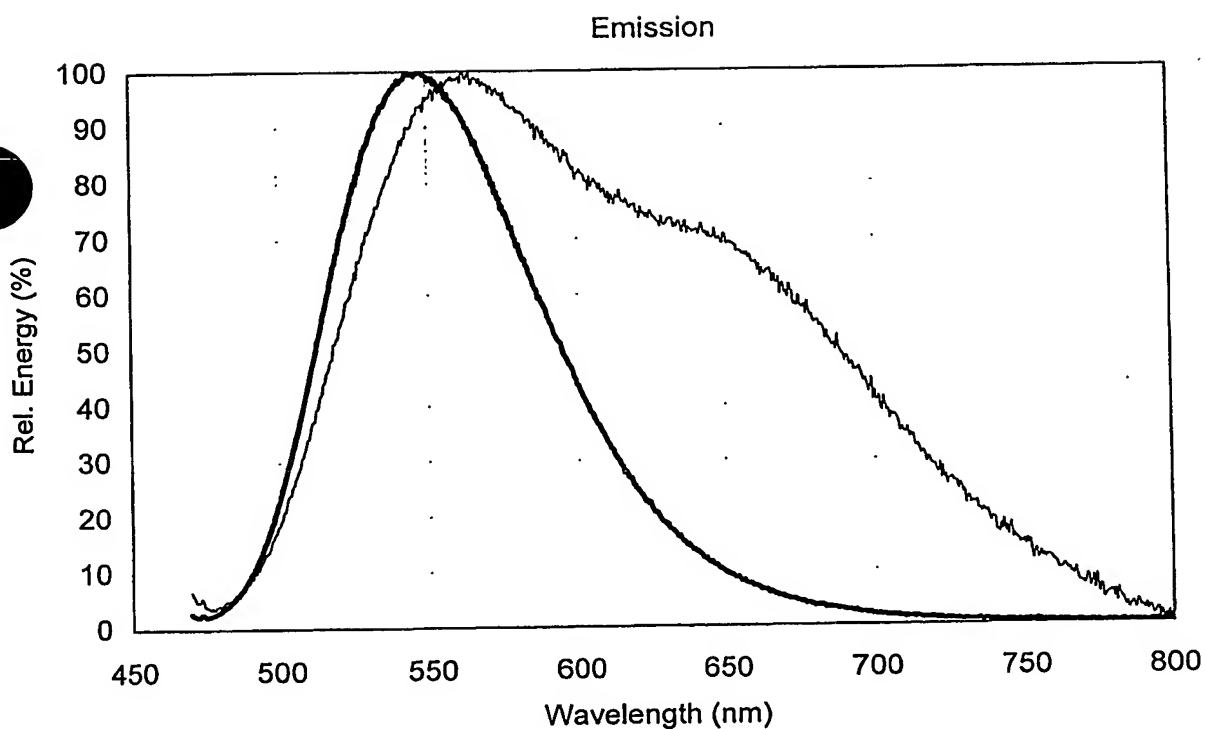
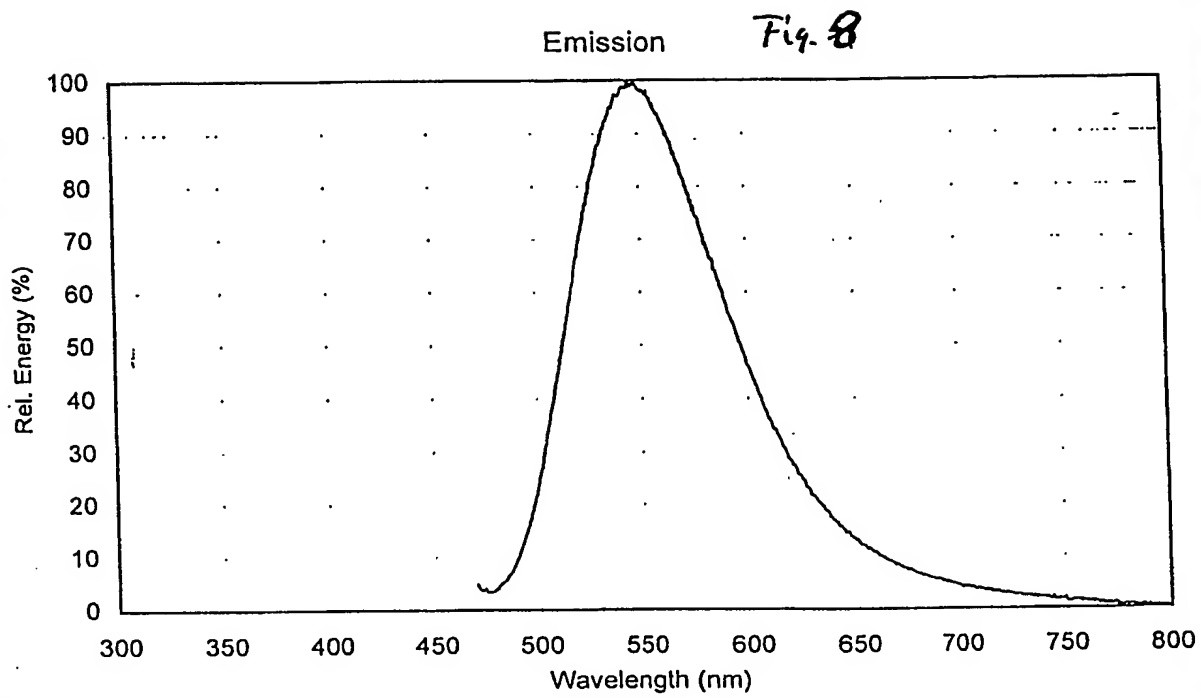
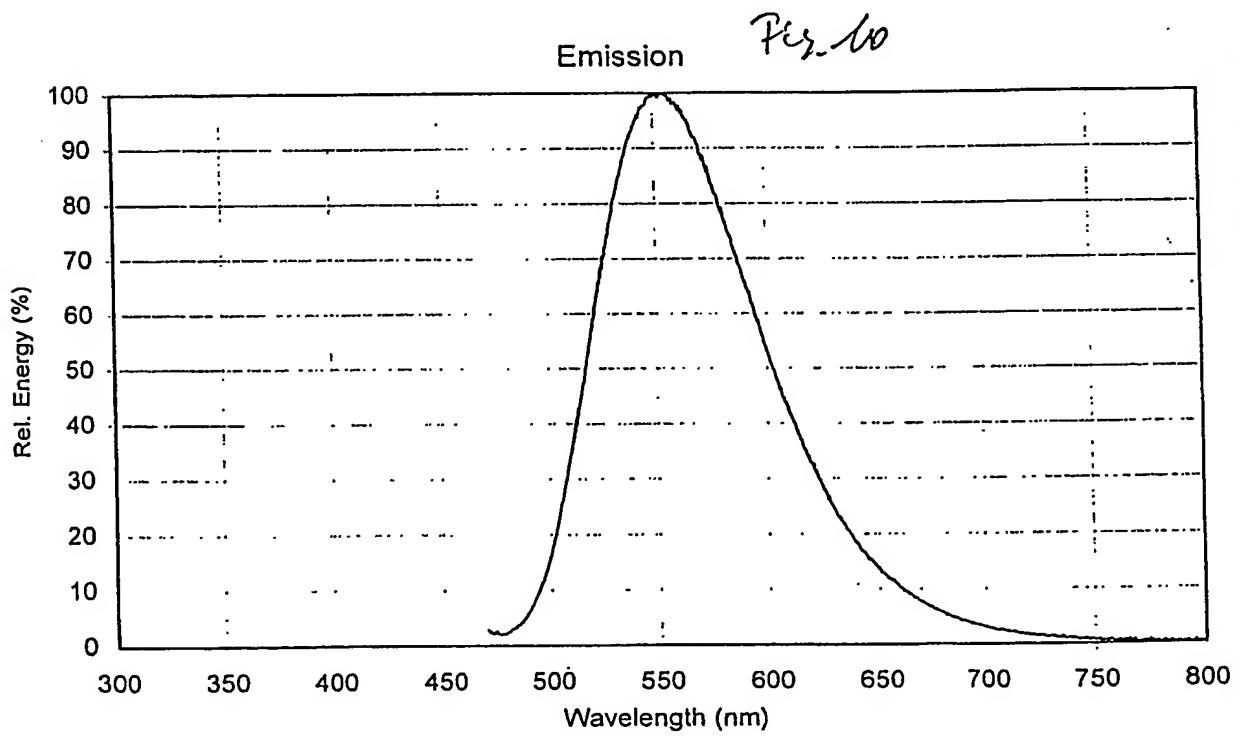
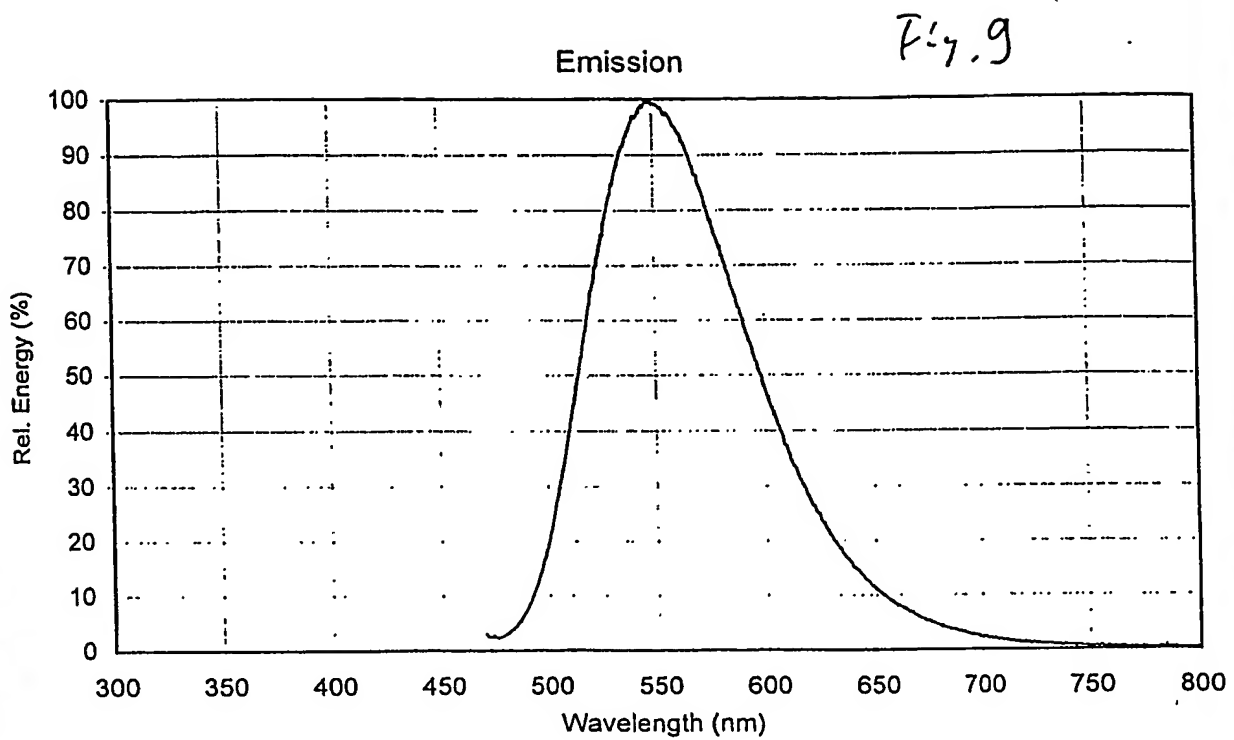


FIG. 2



— SrSi₂O₂N₂:Eu(10%) erfindungsgemäß — SrSi₂O₂N₂:Eu(10%) gemäß EP-PA 02 021 117.8





**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☒ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.